

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/032884 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 6/083 (74) 代理人: 松尾 智弘 (MATSUO, Tomohiro); 〒531-0071 大阪府 大阪市北区 中津 1 丁目 13 番 17 号 メロディーハイム中津 3 番館 201 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012798
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 6 日 (06.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-294821 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002) JP
特願 2002-366253 2002 年 12 月 18 日 (18.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラレメディカル株式会社 (KURARAY MEDICAL INC.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武井 満 (TAKEI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県 倉敷市 酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式会社内 Okayama (JP). 大月 純一 (OHTSUKI, Junichi) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋 3 丁目 1 番 6 号 クラレメディカル株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DENTAL COATING KIT

(54) 発明の名称: 歯科用コーティング用キット

(57) Abstract: A dental coating kit realizing high adhesion to teeth, which includes a primer composition comprising a polymerizable monomer having acid group (a), water (b) and a water soluble solvent (c) and a surface lubricative composition comprising a polyfunctional polymerizable monomer (f), a volatile solvent (g) and a photopolymerization initiator (h); and a dental coating kit realizing high adhesion to teeth and appreciable resistance to chipping and fracture, which includes a primer composition comprising a polymerizable monomer having acid group (a), water (b) and a water soluble solvent (c), a coating composition comprising a polymerizable monomer (d) and a photopolymerization initiator (e) and a surface lubricative composition comprising a polyfunctional polymerizable monomer (f), a volatile solvent (g) and a photopolymerization initiator (h). Both the dental coating kits are especially useful as a kit for preventing the discoloration and color returning of teeth after bleaching.

(57) 要約: 酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) および光重合開始剤 (h) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する、歯に対する接着性に優れた歯科用コーティング用キット、および、酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有してなるプライマー組成物と、重合性単量体 (d) および光重合開始剤 (e) を含有してなるコーティング組成物と、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) および光重合開始剤 (h) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する、歯に対する接着性に優れた、しかもチップングや破折の起こりにくい歯科用コーティング用キットが提供される。いずれの歯科用コーティング用キットも漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止するためのキットとして特に有用である。

WO 2004/032884 A1

明 細 書

歯科用コーティング用キット

5 技術分野

本発明は、歯科用コーティング用キットに係わり、詳しくは、歯の着色および変色を防止する上で有用なコーティング用キット、特に、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止する上で有用な歯科用コーティング用キットに関する。

10

背景技術

15

歯は、タバコ、コーヒーなどに含まれる有色物質の沈着や色素生成菌の繁殖により、着色されたり、変色したりする。一般に、歯の着色および変色を防止して歯を白く美しく見せたいという願望は、女性の方が男性に比べて強い。近年、女性、とりわけ若い女性に、次に述べる歯の漂

20

白治療を受ける患者が急速に増えているのはこのためである。

歯の漂白治療は、歯を白く美しく見せるという美容の一環として、また着色歯または変色歯を以前の自然歯に復元する手段として行われる。漂白治療には、一般に過酸化水素、過酸化尿素などを主成分とする漂白剤が用いられる。漂白剤には、歯に沈着した色素を分解する脱色作用と、歯の表面を粗造化（粗面化）して光の乱反射を惹起することにより白濁感を出す作用との二つの作用がある。これら二つの作用によって歯を白く見せることができるのである。漂白治療は、審美性を改善するには効果的であるが、歯の表面が粗造化するので、漂白治療後は、プラーク、タンパク質、色素などが歯に付着し易くなる。このため、漂白治療後しばらくの間は、とりわけ漂白後2～3日間は、着色の原因となり易い

25

コーヒー、カレー、柑橘類系のジュースの摂取や喫煙を控える必要があ

る。しかし、これらの飲食制限や喫煙制限を行っても短期間に歯が着色してしまう場合がある。また、プラーク、タンパク質、色素などが歯に次第に蓄積したり、漂白治療により粗造化した歯の表面が口腔内の唾液による再石灰化作用によって徐々に自然修復されたりすることにより、
5 漂白後 6 ヶ月～2 年程度で漂白色が漂白治療前の色に後戻りしてしまう場合が多い。

従来、漂白後の歯の着色や色の後戻りを抑制するために、漂白処理後の歯に仕上げ用コーティング組成物を適用することが提案されている。その種の仕上げ用コーティング組成物としては、例えば、特開 2 0 0 1
10 - 2 7 1 0 0 9 号公報で、1 0 重量%～8 0 重量%の多官能アクリレートモノマーと、2 0 重量%～8 0 重量%の低沸点溶剤と、0. 4 重量%～5 重量%の可視光重合開始剤とを含有する組成物が、また特開 2 0 0
2 - 3 3 2 7 号公報で、1 0 重量%～8 0 重量%の多官能アクリレートモノマーと、2 0 重量%～8 0 重量%の低沸点溶剤と、0. 4 重量%～
15 5 重量%の可視光重合開始剤と、0. 5 重量%～1 0 重量%の白色無機微粉末とを含有する組成物が、それぞれ提案されている。

しかしながら、上記のいずれの組成物も、歯に対する接着性が良くない。この欠点を解消するための対策として、各組成物に磷酸エステル系接着性モノマー 0. 1 重量%～5 重量%をさらに含有せしめることが提案
20 されている（特開 2 0 0 1 - 2 7 1 0 0 9 号公報、請求項 8、〔0 0 3 0〕および〔0 0 3 1〕参照；特開 2 0 0 2 - 3 3 2 7 号公報、請求項 1 0、〔0 0 3 9〕および〔0 0 4 0〕参照）。

しかしながら、本発明者らが確認した結果、磷酸エステル系接着性モノマーを所定量含有せしめても、歯に対する接着性はさほど改善されず、むしろ表面硬化性が著しく低下してしまうために、実用可能なコー
25 ティング組成物を得ることは困難であることが分かった。

本発明は、上記の課題を解決するべくなされたものであって、その目

的とするところは、歯に対する接着性に優れた、歯の着色および変色を防止する上で有用な歯科用コーティング用キットを提供することにある。

5 発明の開示

上記の目的を達成するための本発明に係る歯科用コーティング用キット（以下、「第1キット」と称することがある）は、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および
10 光重合開始剤（h）を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する。

本発明におけるプライマー組成物は、一般にセルフエッチング型プライマーと呼ばれているものであり、エッチングしながら歯に浸透して、優れた接着性を発現する。特に、漂白後の粗造化した歯に対して深く浸透して、極めて優れた接着性を発現する。なお、歯に対する接着性がプ
15 ライマー組成物により確保されるため、プライマー組成物を適用した後に適用する表面滑沢性組成物には、燐酸エステル系接着性モノマーを配合する必要がない。表面滑沢性組成物に燐酸エステル系接着性モノマーを配合しない場合には、プライマー組成物により歯に対する接着性に優れるのみならず、表面硬化性にも優れたキットが得られる。

20 本発明におけるプライマー組成物は、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなる。

酸性基含有重合性単量体（a）は、歯に対する接着性を確保する。酸性基含有重合性単量体（a）は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を有し、且つアクリロ
25 イル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルベンジル基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体である。なかでも、不飽和基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する重合性単量体が好ましい

また、酸性基含有重合性単量体（a）としては、そのカルシウム塩の 25°Cにおける水に対する溶解度が10重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であるものが、接着性および耐酸性に優れているので好ましい。酸性基含有重合性単量体（a）の具体例としては以下のものが挙げられる。なお、以下においては、メタクリルとアクリルとを（メタ）アクリルと包括的に記し、またメタクリロイルとアクリロイルとを（メタ）アクリロイルと包括的に記すことがある。

- リン酸基含有重合性単量体としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16-（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20-（メタ）アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、4-〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕シクロヘキシルオキシジハイドロジェンホスフェート、ジ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕ハイドロジェンホ

- スフェート、ジ〔4－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔5－（メタ）アクリロイルオキシペンチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔9－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキシルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチル 2'－ブromoオクチルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルオクチルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルノニルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルデシルハイドロジェンホスフェート、2－（メタ）アクリロイルオキシブチルデシルハイドロジェンホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート；（8－メタクリロキシ）オクチルー3－ホスホノプロピオネート、（9－メタクリロキシ）ノニルー3－ホスホノプロピオネート、（10－メタクリロキシ）デシルー3－ホスホノプロピオネート、（6－メタクリロキシ）オクチルー3－ホスホノアセテート、（10－メタクリロキシ）デシルー3－ホスホノアセテート；2－メタクリロイルオキシエチル（4－メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート、2－メタクリロイルオキシプロピル（4－メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート、特開昭52－113089号公報、特開昭53－67740号公報、特開昭53－69494号公報、特開昭53－144939号公報、特開昭58－128393号公報または特開昭58－192891号公報に記

載のリン酸基含有疎水性重合性単量体およびこれらの酸塩化物が例示される。この外、上記した各リン酸基含有重合性単量体のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩など）、アンモニウム塩が例示される。

- 5 ピロリン酸基含有重合性単量体としては、ピロリン酸ジ〔2－（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ジ〔3－（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕、ピロリン酸ジ〔4－（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ジ〔5－（メタ）アクリロイルオキシペンチル〕、ピロリン酸ジ〔6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチル〕、ピロリン酸ジ〔8－（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ジ〔9－（メタ）アクリロイルオキシノニル〕、ピロリン酸ジ〔10－（メタ）アクリロイルオキシデシル〕、ピロリン酸ジ〔12－（メタ）アクリロイルオキシドデシル〕、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

- 15 チオリン酸基含有重合性単量体としては、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスフェート、3－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンジチオホスフェート、4－（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンジチオホスフェート、5－（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンジチオホスフェート、6－（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンジチオホスフェート、7－（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンジチオホスフェート、8－（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンジチオホスフェート、9－（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンジチオホスフェート、10－（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンジチオホスフェート、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

カルボン酸基含有重合性単量体としては、4-（メタ）アクリロイル
オキシエチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオ
キシブチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオキ
シオクチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオキ
シデシルオキシカルボニルフタル酸およびこれらの酸無水物、6-（メ
5 タ）アクリロイルアミノヘキシルカルボン酸、8-（メタ）アクリロイ
ルアミノオクチルカルボン酸、9-（メタ）アクリロイルオキシ-1,
1-ノナンジカルボン酸、10-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1
-デカンジカルボン酸、11-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-
10 ウンデカンジカルボン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸およびこれ
らの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

スルホン酸基含有重合性単量体としては、2-（メタ）アクリルアミ
ドエチルスルホン酸、3-（メタ）アクリルアミドプロピルスルホン酸
、4-（メタ）アクリルアミドブチルスルホン酸、6-（メタ）アクリ
15 ルアミドヘキシルスルホン酸、8-（メタ）アクリルアミドオクチルス
ルホン酸、10-（メタ）アクリルアミドデシルスルホン酸、スチレン
スルホン酸等のスルホン酸基を含有する化合物およびこれらの酸塩化物
、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

酸性基含有重合性単量体（a）としては、リン酸基含有重合性単量体
20 が接着性に特に優れるので好ましい。なかでも、炭素数6～25のアル
キレン基を有するリン酸基含有重合性単量体並びにアルキル基および/
またはフェニル基を有するリン酸基含有重合性単量体がより好ましく、
炭素数6～12のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体が最
も好ましい。

25 酸性基含有重合性単量体（a）は、1種単独を用いてもよく、必要に
応じて2種以上を併用してもよい。酸性基含有重合性単量体（a）が過
少でも過多でも歯に対する接着強度が低下する場合がある。酸性基含有

重合性単量体 (a) の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して 1 重量%~90 重量%であるが、5 重量%~70 重量%が好ましく、10 重量%~50 重量%がより好ましい。

5 水 (b) は、酸性基含有重合性単量体 (a) の歯に対する脱灰力を増大させる。接着力に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有しないものを使用する必要がある。蒸留水またはイオン交換水が好ましい。水 (b) が過少でも過多でも歯に対する接着強度が低下する場合がある。水 (b) の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して 0.1 重量%~90 重量%であるが、1 重量%~70 重量%が好ましく、5 重量%
10 ~50 重量%がより好ましい。

水溶性溶剤 (c) は、歯に対する浸透性を向上させる。酸性基含有重合性単量体 (a) を溶解することができ、25°C における水に対する溶解度が 5 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上、より好ましくは任意の割合で水に溶解可能な溶剤を使用する。水溶性溶剤 (c) としては
15 、常圧での沸点が 150°C 以下、好ましくは 100°C 以下の水溶性揮発性溶剤 (c-1)、常圧での沸点が 150°C を超える水溶性溶剤 (c-2)、重合可能な不飽和基を有し、25°C における水に対する溶解度が 10 重量%以上の水溶性溶剤 (c-3) (以下、「親水性重合性単量体 (c-3)」と記すことがある) が例示される。

20 水溶性揮発性溶剤 (c-1) としては、エタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランが例示される。

25 水溶性溶剤 (c-2) としては、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが例示される。

親水性重合性単量体 (c-3) としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3

ーヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリルクロライド、（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が9以上のもの）が例示される。

水溶性溶剤（c）の中でも、水溶性揮発性溶剤（c-1）および親水性重合性単量体（c-3）が好ましい。水溶性揮発性溶剤（c-1）は、歯科用エアーシリングにて容易に蒸散させることができる点で好ましい。また、親水性重合性単量体（c-3）は、酸性基含有重合性単量体（a）と同時に硬化させることができる点で好ましい。親水性重合性単量体（c-3）の中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が9）が特に好ましい。

水溶性溶剤（c）は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。水溶性溶剤（c）が過少でも過多でも歯に対する浸透性や接着強度が低下する場合がある。水溶性溶剤（c）の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して1重量%～98重量%であるが、5重量%～90重量%が好ましく、10重量%～60重量%がより好ましい。

プライマー組成物の接着性、機械的強度および塗布性を向上させる目的で、酸性基含有重合性単量体（a）および親水性重合性単量体（c-3）以外に、25°Cにおける水に対する溶解度が10重量%未満、好ましくは1重量%以下の疎水性重合性単量体を含有せしめてもよい。か

かる疎水性重合性単量体としては、 α -シアノアクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸エステル、 α -ハロゲン化アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、桂皮酸エステル、ソルビン酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等のエステル類、（メタ）アクリルアミド
5 誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体が例示される。なかでも、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

以下に、（メタ）アクリル酸エステルの具体例を示す。n個（n=1, 2, 3, …）のオレフィン性二重結合を有する単量体をn官能性単量
10 体と表現し、一官能性単量体、二官能性単量体および三官能性以上の単量体の3種類に分けて示す。

一官能性単量体：

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル
15 （メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2, 3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン

20 二官能性単量体：

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタ）アクリロイルオキシボリエ

25

トキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- [3- (メタ) アクリ
ロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] フェニル] プロパン、1,
2-ビス [3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキ
シ] エタン、1, 2-ビス (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキ
5 シプロポキシ) エタン、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス
(2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート

三官能性以上の単量体：

トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロール
エタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ
10) アクリレート、N, N'- (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン
) ビス [2- (アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テト
ラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレ
ート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエ
リスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペ
15 ンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) ア
クリレート

疎水性重合性単量体は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種
以上を併用してもよい。疎水性重合性単量体が過多であると歯に対する
浸透性や接着強度が低下する場合がある。疎水性重合性単量体の一般的
20 な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して70重量%以下である。
50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。

プライマー組成物に、接着性の向上を目的として、光重合開始剤およ
び/または化学重合開始剤を配合してもよい。光重合開始剤としては、
 α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオ
キサイド類、 α -アミノアセトフェノン類が例示される。
25

α -ジケトン類としては、カンファーキノン、ベンジル、2, 3-ペ
ンタンジオンが例示される。

ケタール類としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが例示される。

チオキサントン類としては、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンが例示される。

- 5 アシルホスフィンオキサイド類としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(ベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(2, 4-ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、トリス(2-メトキシベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、特公平3-57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物が例示される。
- 10
- 15

- α-アミノアセトフェノン類としては、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1
- 20
- 25
- が例示される。

光重合開始剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を

併用してもよい。光重合開始剤の配合量は、プライマー組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.01重量%～10重量%が好ましく、0.05重量%～7重量%がより好ましく、0.1重量%～5重量%が最も好ましい。

- 5 光重合開始剤はそれのみを単独で使用してもよく、光硬化性を促進させるために、第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物等の重合促進剤と併用してもよい。

第3級アミン類としては、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕-N-メチルアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、N,N-ジ（2-ヒドロキシエチル）-p-トルイジンが例示される。

15 アルデヒド類としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドが例示される。

チオール基を有する化合物としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸が例示される。

20 重合促進剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。重合促進剤の配合量は、プライマー組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.01重量%～10重量%が好ましく、0.05重量%～7重量%がより好ましく、0.1重量%～5重量%が最も好ましい。

25 化学重合開始剤としては、酸化剤と還元剤よりなるレドックス系の重合開始剤が好ましい。レドックス系の重合開始剤を使用する場合は、プライマー組成物の包装形態を酸化剤と還元剤とが離間されるように2分割以上にする必要がある。

酸化剤としては、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類等の有機過酸化物が例示される。

- 5 ジアシルパーオキサイド類の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイドが挙げられる。パーオキシエステル類の具体例としては、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)
- 10)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが挙げられる。ジアルキルパーオキサイド類の具体例としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドが挙げられる。パーオキシケタール類の具体例としては、1, 1-ビス(t-ブチルパー
- 15 オキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。ケトンパーオキサイド類の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイドが挙げられる。ヒドロパーオキサイド類の具体例としては、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、
- 20 p-ジイソプロピルベンゼンパーオキサイドが挙げられる。

還元剤としては、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミン並びにスルフィン酸およびその塩が好ましい。

- 芳香族第3級アミンとしては、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N,
- 25 N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルア

ニリン、N，N－ジメチル－4－*t*－ブチルアニリン、N，N－ジメチル－3，5－ジ－*t*－ブチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジメチルアニリン、N，N－ジ（2－ヒドロキシエチル）－*p*－トルイジン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，4－ジメチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－エチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－イソプロピルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－*t*－ブチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジ－イソプロピルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジブチルアニリン、4－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸*n*－ブトキシエチル、4－ジメチルアミノ安息香酸（2－メタクリロイルオキシ）エチルが例示される。

脂肪族第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルジエタノールアミン、N－*n*－ブチルジエタノールアミン、N－ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、（2－ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、N－メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N－エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレートが例示される。

スルフィン酸およびその塩としては、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2，4，6－トリメチル

ベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスル
フィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リ
チウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-
トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチル
5 ベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスル
フィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィ
ン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム
、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2,
4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウムが例示され
10 る。

酸化剤および還元剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種
以上を併用してもよい。酸化剤および還元剤の配合量は、プライマー組
成物中の重合性単量体の合計重量に対して、いずれも、0.01重量%
～10重量%が好ましく、0.05重量%～7重量%がより好ましく、
15 0.1重量%～5重量%が最も好ましい。

プライマー組成物の塗布性、流動性などを調整するために、これにフ
ィラーを配合してもよい。フィラーとしては、無機系フィラー、有機系
フィラーまたは無機/有機複合フィラーを用いることができる。

無機系フィラーとしては、シリカおよびカオリン、クレー、雲母、マ
イカ等のシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B
20 $_2O_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO_2 、 CaO
、 P_2O_5 などを含有する、セラミックスおよびガラスが好ましい。か
かるガラスの具体例としては、ランタンガラス、バリウムガラス、スト
ロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜
鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイ
25 オガラスが挙げられる。これらの外、結晶石英、ヒドロキシアパタイト
、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カル

シウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムも好ましい。

5 有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエンゴムが例示される。

10 無機／有機複合フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーの表面を種々の重合性単量体にてコーティングしたものが例示される。

プライマー組成物の流動性を調整したり、その塗布性を向上させたりするために、フィラーをシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理した上でプライマー組成物に配合するようにしてもよい。この場合に用いる表面処理剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビ
15 ニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランが例示される。

20 フィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。フィラーの一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して50重量%以下であるが、30重量%以下が好ましい。同配合量が50重量%を越えると、歯に対する浸透性や接着性が低下する場合がある。

25 また、プライマー組成物の歯に対する脱灰力を増大させるために、 pK_a が酸性基含有重合性単量体（a）より小さく、且つ重合性基を有しない酸を、プライマー組成物に配合してもよい。かかる酸としては、リ

ン酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。しかし、これらの重合性基を有しない酸を過多に配合すると、歯質に対して損傷を与えたり、適用後に溶出したりして、プライマー組成物の歯に対する接着力を低下させることがある。従って、上記の酸の配合量は、通常、プライマー組成物の全重量に対して10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

プライマー組成物に、重合禁止剤、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、（メタ）アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

本発明における表面滑沢性組成物は、多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および光重合開始剤（h）を含有してなる。

多官能性重合性単量体（f）としては、オレフィン性二重結合を二つ以上有する疎水性重合性単量体を使用される。かかる疎水性重合性単量体としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した（メタ）アクリル酸エステル、の二官能性重合性単量体または三官能性以上の重合性単量体と同じものを使用することができる。表面硬化性の点で、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のオレフィン性二重結合を三つ以上有する重合性単量体が好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ（

メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のオレフィン性二重結合を五つ以上有する重合性単量体が特に好ましい。多官能性重合性単量体 (f) としては、オレフィン性二重結合を三つ以上有する重合性単量体を、当該多官能性重合性単量体 (f) の全重量に対して 70 重量%以上含有するものが好ましく、80 重量%以上含有するものがより好ましい。

多官能性重合性単量体 (f) の配合量は、表面滑沢性組成物の全重量に対して、40 重量%~98 重量%が好ましく、80 重量%~95 重量%がより好ましい。同配合量が、40 重量%未満の場合には、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性が低下する場合がある。

揮発性溶剤 (g) は、多官能性重合性単量体 (f) を希釈し、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性を向上させる。揮発性溶剤 (g) としては、常圧での沸点が 150°C 以下のものが好ましく、100°C 以下のものがより好ましい。常圧での沸点が 150°C を超える揮発性溶剤 (g) を用いた場合には、表面滑沢性組成物の表面硬化性が低下する場合がある。揮発性溶剤 (g) としてはエタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類が例示される。なかでも、多官能性重合性単量体 (f) と同時に硬化させることができる点で、(メタ) アクリル酸エステル類が好ましく、さらに毒性が低く、沸点が低い点で、メチルメタクリレートが特に好ましい。

揮発性溶剤 (g) は、1 種単独を用いてもよく、必要に応じて 2 種以

上を併用してもよい。揮発性溶剤（g）の配合量は、塗布性や操作性の点で、表面滑沢性組成物の全重量に対して1重量%～59重量%が好ましく、5重量%～50重量%がより好ましく、10重量%～40重量%が最も好ましい。同配合量が59重量%を超えた場合には、表面滑沢性組成物の流動性が高くなり過ぎて、操作性や塗布性が低下したり、硬化時の臭気が強くなったりする傾向がある。

光重合開始剤（h）としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した光重合開始剤と同じものを使用することができる。α-ジケトン類およびアシルホスフィンオキサイド類が好ましい。開始剤自身の色が少なく、硬化後の黄変が小さい点で、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドがより好ましい。

光重合開始剤（h）は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。光重合開始剤（h）の配合量は、表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.01重量%～10重量%が好ましく、1重量%～5重量%がより好ましい。光重合開始剤（h）はそれのみを単独で使用してもよいが、硬化性を促進させるために重合促進剤と併用してもよい。かかる重合促進剤としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した重合促進剤と同じものを使用することができる。重合促進剤の配合量は、表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.01重量%～10重量%が好ましく、0.05重量%～7重量%がより好ましく、0.1重量%～5重量%が最も好ましい。

表面滑沢性組成物に必要な応じて顔料を配合してもよい。顔料を配合することにより、得られるコーティング層の色調を調整することができる。かかる顔料としては、ベンガラ、フタロシアニンブルー、各種アゾ系顔料および酸化チタンが例示される。例えば、表面滑沢性組成物に酸化チタンを配合することにより、遮蔽性を有する組成物となり、歯の審

美性を補うことができる。顔料は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。顔料の配合量は、コーティング層の色調や審美性を考慮して適宜調節すればよい。

5 表面滑沢性組成物に必要な応じてフィラーを配合してもよい。フィラーとしては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述したフィラーと同じものを使用することができる。フィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。フィラーの配合量は、表面滑沢性組成物の全重量に対して40重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。同配合量が40重量%を超えると、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性が低下する場合がある。また、フィラー
10 としては、一般的に、平均粒径が $0.001\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ のものを使用すればよいが、表面滑沢性組成物に顔料を配合する場合には、顔料の沈降を有効に抑えるために、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の超微粒子フィラーを使用することが好ましい。かかる超微粒子フィラーとしては、
15 コロイドシリカ（例えば、日本アエロジル社製、商品名「アエロジル」）が好ましい。表面滑沢性組成物に、必要に応じて、さらに重合禁止剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。

表面滑沢性組成物の調合にあたっては、それが適当な粘性を有するように、各成分を適宜選択して調合することが好ましい。表面滑沢性組成物
20 の 30°C における粘度は、塗布性や操作性の点で、 30cP ～ $3,000\text{cP}$ が好ましく、 50cP ～ $1,000\text{cP}$ がより好ましく、 80cP ～ 500cP が最も好ましい。同粘度が 30cP 未満の場合には、流動性が高すぎて、歯に適用する際に隣接する歯と歯の隙間に浸透する場合があり、 $3,000\text{cP}$ を超えた場合には、塗布性が低下する場合
25 がある。

第1キットは、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止する上で特に有用である。そこで、次に、第1キットの使用方法を、漂白後の歯を

上述したように、第1キットによれば、歯に対する接着性がプライマー組成物により確保されるので、歯に対する接着性の良いコーティング層を形成することができる。

5 しかしながら、第1キットには、表面滑沢性組成物により形成される層（表面層）が硬くて脆いために、咬合時の応力などにより、コーティング層にチッピング（コーティング層の一部が小さく欠けて剥離する現象）や破折が起こりやすいという解決すべき課題がある。

10 別の本発明に係る歯科用コーティング用キット（以下、「第2キット」と称することがある）は、第1キットが抱える上記の課題をも解決したものである。

すなわち、第2キットは、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなるプライマー組成物と、重合性単量体（d）および光重合開始剤（e）を含有してなるコーティング組成物と、多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および光重合開始剤（h）を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する。

第2キットが有するプライマー組成物及び表面滑沢性組成物は既述した第1キットが有するそれらと同じものである。

そこで、以下においては、第2キットのみが有するコーティング組成物について説明する。

20 コーティング組成物は、プライマー組成物から形成される層（プライマー層）と、表面滑沢性組成物から形成される層（表面層）との間に中間層を形成するための組成物である。この中間層は、表面滑沢性組成物から形成される最表層のチッピングや破折を防止する緩衝層として機能する。

25 コーティング組成物は、重合性単量体（d）および光重合開始剤（e）を含有する。

重合性単量体（d）としては、プライマー層の表面に中間層を形成す

ることができる重合性単量体であれば特に制限なく使用することができる。重合性単量体（d）は、得られるコーティング組成物の粘度、重合性、得られるコーティング層の強度などを考慮して適宜選択すればよい。

5 重合性単量体（d）の含有量が過多であるとコーティング組成物（II）の塗布性、流動性、操作性などが低下する場合があるので、コーティング組成物の全重量に対して40～99.99重量%が好ましく、60～99.95重量%がより好ましい。

重合性単量体（d）は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。なかでも、親水性重合性単量体と疎水性重合性単量体とを組み合わせると、歯に対する濡れ性や浸透性に優れ、

10 しかも重合硬化後の靱性が高い緩衝層として有効なコーティング層が得られる。

親水性重合性単量体は、歯に対する濡れ性および浸透性を向上させるばかりでなく、得られるコーティング層の靱性を高める。親水性重合性単量体を配合することにより靱性が高められるのは、親水性重合性単量体を含有する重合硬化後のコーティング層が口腔内の湿潤環境において吸水して膨潤するからである。ここにいう親水性重合性単量体とは、25°Cにおける水に対する溶解度が10重量%以上の重合性単量体である。親水性重合性単量体としては、同溶解度が30重量%以上の重合性

15 単量体が好ましい。

20

親水性重合性単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）ア

25 クリレート、2-ヒドロキシプロピル-1,3-ジ（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル-1,2-ジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、2-トリメチルアンモニウ

ムエチル（メタ）アクリルクロライド、（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が9以上のもの）が挙げられる。なかでも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

5 親水性重合性単量体は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。親水性重合性単量体の配合量は、コーティング組成物の全重量に対して5重量%～50重量%が好ましい。5重量%未満の場合には、コーティング組成物の濡れ性や得られる硬化物の靱性が低くなる傾向があり、50重量%を超えた場合には、得られる硬化物の強度が低下する場合がある。同配合量は、5重量%～40重量%がより
10 好ましく、10重量%～35重量%が最も好ましい。

疎水性重合性単量体は、接着性、機械的強度および塗布性を向上させる。ここにいう疎水性重合性単量体とは、25℃における水に対する溶解度が10重量%未満の重合性単量体である。疎水性重合性単量体として
15 しては、同溶解度が1重量%以下の重合性単量体が好ましい。

疎水性重合性単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸エステル、 α -シアノアクリル酸エステル、 α -ハロゲン化アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、桂皮酸エステル、ソルビン酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等のエステル類、（メタ）アクリル
20 アミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ- N -ビニル誘導体、スチレン誘導体等の重合可能な不飽和基を有する化合物が挙げられる。なかでも、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルとしては、プライマー組成物に任意成分として含有せしめる既述した（メタ）アクリル酸エステルと同じものを使用する
25 ことができる。

疎水性重合性単量体の種類は、コーティング組成物の粘度、重合性などを考慮して適宜選択すればよい。疎水性重合性単量体は、1種単独を

用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。重合性の点で、二官能性以上の単量体が好ましい。疎水性重合性単量体が過少であるとコーティング組成物の塗布性、流動性、操作性などが低下する場合がある。疎水性重合性単量体の配合量は、コーティング組成物の全重量に対して20重量%～90重量%が好ましく、40重量%～80重量%がより好ましい。

親水性重合性単量体および疎水性重合性単量体の外に、さらに重合性単量体(d)として、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を一つ以上有し、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体(酸性基含有重合性単量体)を配合することにより、歯に対する接着性をさらに改善することができる。酸性基含有重合性単量体としては、接着性の点で、そのカルシウム塩の25°Cにおける水に対する溶解度が10重量%以下のものが好ましく、1重量%以下のものがより好ましく、0.1重量%以下ものが最も好ましい。酸性基含有重合性単量体としては、プライマー組成物に必須成分として含有せしめる既述した酸性基含有重合性単量体(a)と同じものを使用することができる。酸性基含有重合性単量体としては、リン酸基含有重合性単量体が接着性に優れるので好ましい。なかでも、炭素数6～25のアルキレン基、アルキル基および/またはフェニル基を有するリン酸基含有重合性単量体がより好ましく、炭素数6～12のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体が最も好ましい。

酸性基含有重合性単量体は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。酸性基含有重合性単量体が過多であるとコーティング組成物の重合性(表面硬化性)が低下する場合があるので、酸性基含有重合性単量体の配合量は、コーティング組成物の全重量に対して0.1重量%～30重量%が好ましく、0.1重量%～20重量%

がより好ましい。

コーティング組成物に含有させる光重合開始剤 (e) としては、公知の光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤 (e) としては、例えば、プライマー組成物に任意成分として含有させる光重合開始剤と同じものを使用することができる。光重合開始剤は、1 種単独を用いてもよく、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。光重合開始剤 (e) の配合量は、重合性単量体 (d) に対して、0.01 重量%~10 重量%が好ましく、0.05 重量%~7 重量%がより好ましく、0.1 重量%~5 重量%が最も好ましい。

光硬化性を促進させるために、光重合開始剤 (e) と重合促進剤とを併用してもよい。重合促進剤としては、例えば、プライマー組成物に任意成分として含有させる既述した第 3 級アミン類、アルデヒド類、チオールを有する化合物を使用することができる。これらの化合物は、1 種単独を用いてもよく、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。重合促進剤の含有量は、コーティング組成物の全重量に対して、0.01 重量%~10 重量%が好ましく、0.05 重量%~7 重量%がより好ましく、0.1 重量%~5 重量%が最も好ましい。

必要に応じて、光重合開始剤 (e) と化学重合開始剤とを併用してもよい。化学重合開始剤を併用することにより、特に、光が到達しにくいために光重合しにくいコーティング層の内部の重合性を高めることができる。かかる化学重合開始剤としては、酸化剤と還元剤よりなるレドックス系の化学重合開始剤が好ましい。レドックス系の化学重合開始剤を使用する場合は、既述したように、コーティング組成物の包装形態を酸化剤と還元剤とが離間されるように 2 分割以上にする必要がある。酸化剤および還元剤としては、プライマー組成物に任意成分として含有させる既述した酸化剤および還元剤と同じものを使用することができる。

酸化剤および還元剤は、いずれも、1 種単独を用いてもよく、必要に

応じて2種以上を併用してもよい。酸化剤および還元剤の配合量は、コーティング組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、いずれも、0.01重量%～10重量%が好ましく、0.05重量%～7重量%がより好ましく、0.1重量%～5重量%が最も好ましい。

5 コーティング組成物に屈折率が1.9以上の無機フィラーを添加してもよい。ここにいう屈折率とは、波長589.3nmの光を用いて20°Cで測定したときの屈折率である。屈折率が1.9以上の無機フィラーは、重合硬化後の表面未重合層を薄くさせてコーティング層の表面硬化性を向上させるばかりでなく、歯の変色を遮蔽したり、コーティング層の明度を上げたりするので審美性を改善する上でも極めて有用である。
10 。表面硬化性と審美性の改善効果の点で、屈折率が2.1以上の無機フィラーが好ましい。屈折率が1.9未満の場合には、表面硬化性が低下する場合がある。屈折率が1.9以上の無機フィラーとしては、酸化チタン（屈折率：2.49～2.90）、酸化ジルコニウム（屈折率：2.13～2.19）、酸化亜鉛（屈折率：2.00～2.02）が例示
15 される。また、屈折率が1.9以上の無機フィラーの平均粒径は、0.01μm～100μmが好ましく、0.1μm～80μmがより好ましい。重合硬化後の表面の未重合層が薄くなる理由は定かでないが、本発明者らは次のように考えている。

20 すなわち、通常、光重合開始剤を用いて重合性単量体を重合させる際には、空気中に存在している酸素が重合禁止剤として作用し、その結果、空気と接触しているコーティング層の表面部分にミクロン単位の厚さの未重合層が生じる。しかし、コーティング層に屈折率が1.9以上の不透明な無機フィラー（顔料に相当する）が少量含まれていると、この
25 無機フィラーがコーティング層に入射した光（重合開始の際に照射した光）を乱反射させて、光の散乱効果により、その表面部分の重合性を向上させ、その結果、重合硬化後の表面の未重合層が薄くなる。

屈折率が1.9以上の無機フィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。屈折率が1.9以上の無機フィラーの配合量は、コーティング組成物の全重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましい。同配合量が0.1重量%よりも少ない場合には表面硬化性が低下する傾向があり、同配合量が50重量%を超えた場合には光重合性触媒を用いただけでは硬化深度が浅く、内部まで十分に硬化しなくなる傾向がある。より好ましい配合量は、0.1重量%～10重量%であり、最も好ましい配合量は0.1重量%～5重量%である。

屈折率が1.9以上の無機フィラーの沈降を抑制したり、機械的強度、塗布性、容器からの採取性、操作性などを向上させたりするために、他のフィラーを併用してもよい。屈折率が1.9以上の無機フィラーと併用するフィラーとしては、屈折率が1.9未満の、無機系フィラー、有機系フィラーおよび無機／有機複合フィラーが挙げられる。無機系フィラー、有機系フィラーおよび無機／有機複合フィラーとしては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した無機系フィラー、有機系フィラーおよび無機／有機複合フィラーと同じものを使用することができる。

屈折率が1.9以上の無機フィラーと併用するフィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。屈折率が1.9以上の無機フィラーと併用するフィラーの配合量は、コーティング組成物の全重量に対して60重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましい。屈折率が1.9以上の無機フィラーと併用するフィラーの平均粒径は0.001 μ m～50 μ mが好ましい。屈折率が1.9以上のフィラーの沈降を抑えたり塗布性や操作性を向上させたりするために、平均粒径0.001 μ m～0.1 μ mのコロイドシリカを、コーティング組成物の全重量に対して、好ましくは1重量%～40重量%、より好ましくは3重量%～35重量%、最も好ましくは5重量%～30重

量%配合するとよい。かかるコロイドシリカとしては、噴霧熱分解法によって得られる粒子径の小さいシリカ（例えば、日本アエロジル社製、商品名「アエロジル」）、湿式法によって得られるシリカゾル、ゾルゲル法で得られる単分散シリカが例示される。

- 5 屈折率が1.9以上の無機フィラーおよびこれと併用するフィラーは、コーティング組成物の機械的強度、塗布性、操作性、流動性などを向上させるために、シランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、プライマー組成物に任意成分として配合するフィラーに使用する既述した表面処理
- 10 剤と同じものを使用することができる。

- コーティング組成物に顔料を配合してもよい。顔料を配合することにより、得られるコーティング層の色調を調整することができる。顔料としては、ベンガラ、フタロシアニンブルー、各種のアゾ系顔料が例示される。顔料は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用
- 15 してもよい。顔料の配合量は特に限定されず、コーティング組成物の色調や審美性を考慮して適宜配合すればよい。

- コーティング組成物にフッ素イオン放出性物質を配合してもよい。フッ素イオン放出性物質を配合することにより、歯の表面に耐酸性を付与することができる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、フルオロ
- 20 アルミノシリケートガラス等のフッ素ガラス、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物、特開平5-85912号公報に開示されているメタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオライドとの共重合体等のフッ素イオン放出性ポリマー、セチルアミンフッ化水素酸塩が例
- 25 示される。

 コーティング組成物に、重合禁止剤、蛍光剤、紫外線吸収剤を添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、セチルピリジニウムクロラ

イド、塩化ベンザルコニウム、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

- 5 コーティング組成物を調合するにあたっては、それが適当な粘性を有するように、各成分を適宜選択することが好ましい。コーティング組成物の30°Cにおける粘度は、歯に対する塗布性、操作性などの点で、300cP~50,000cPが好ましく、500cP~30,000cPがより好ましく、1,000cP~20,000cPが最も好ましい。
- 10 同粘度が300cP未満の場合には、流動性が高すぎて操作性が低下する場合があります、50,000cPを超えた場合には、塗布性が低下してコーティング層の色調の均一性が低下する場合があります。

次に、第2キットの使用方法、すなわち第2キットを用いたコーティング方法について説明する。

- 15 先ず、プライマー組成物を歯の表面に塗布し、必要に応じて歯科用エアースリンジ等でプライマー組成物の流動性がなくなる程度まで乾燥させるか、あるいはプライマー組成物が重合開始剤(光重合開始剤および/または化学重合開始剤)を含有する場合には、塗布層を重合硬化させて、プライマー層を形成する(工程1)。

- 20 次いで、プライマー層の表面にコーティング組成物を塗布し、光照射により塗布層を重合硬化させて中間層を形成する(工程2)。プライマー組成物が光重合開始剤を含有する場合には、光照射によりプライマー組成物とコーティング組成物とを同時に重合硬化させてもよい。

- 最後に、中間層の表面に、表面滑沢性組成物を塗布し、光照射により
- 25 塗布層を重合硬化させて表面層を形成することにより、歯の表面に三層構造のコーティング層を形成する(工程3)。

工程2の終了後、中間層の表面に未重合層が多く存在する場合には、

工程 3 の終了後の表面層の表面硬化性が不十分なときがある。このようなことを防止するために、工程 2 の終了後、例えば、綿球などを用いて、未重合層を拭き取ることが好ましい。

5 工程 2 におけるコーティング組成物の塗布厚としては、0.005 mm～1 mm が好ましく、0.01 mm～0.7 mm がより好ましく、0.1 mm～0.5 mm が最も好ましい。

コーティング組成物の塗布層に光照射し、塗布層を重合硬化させる場合には、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプ、発光ダイオード等の光源が好適に使用される。光照射時間は、光の波長や光量に依存するが、歯科専用の照射器を使用すれば通常 3 秒から 3 分間程度で重合硬化させることが可能である。

15 第 2 キットも第 1 キットと同様、無漂白の歯の表面のみならず、漂白後の歯の表面にも適用することができる。歯の漂白は、歯を白くする手段として近年普及しつつあり、漂白により歯の表面が粗造になることが知られているが、第 2 キットも第 1 キットと同様、かかる粗造になった歯に対しても好適に用いることができ、漂白の効果を補足する目的や漂白後に色が後戻りする現象を防止することができる。

20 また、第 2 キットも第 1 キットと同様、歯のみならず、金属、陶材、セラミックス、コンポジット硬化物等の歯科用修復材料の表面に対しても使用することができる。

さらに、第 2 キットも第 1 キットと同様、市販の歯科用金属プライマー、陶材接着用プライマー、次塩素酸塩等の歯面清掃剤と組み合わせて使用することができる。

実施例

25 実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

先ず、第 1 キットの実施例を示すが、以下の実施例 1～12（第 1 キ

ットの実施例) および比較例 1 ~ 4 における歯の漂白は全て下記の方法により行った。

〔歯の漂白方法〕

- 漂白剤 (K e r a t i v 社製、商品名「P o w e r G e l」) 1 パッ
5 クに 3 5 % 過酸化水素水 3 . 5 m l を加えてよく混合し、ゲル状の漂白
剤を調製した。このゲル状の漂白剤を、ブラシ (日本歯科工業社製、商
品名「ブラシコーン」) を用いて予め清掃しておいた、抜歯された人の
中切歯の唇面表面に約 1 m m の厚さで塗布した。ゲル状の漂白剤を塗布
した中切歯の唇面表面に対し、歯科用可視光線照射器 (エアーテクニク
10 ス社製、商品名「アークライト」) を用いて 3 0 秒間光照射し、5 分間
放置した後、中切歯の唇面表面を流水洗浄した。ゲル状の漂白剤の塗布
から流水洗浄までの上記の操作を 3 回繰り返して、漂白を終了した。

以下に示す略記号は次の通りである。

〔酸性基含有重合性単量体 (a) 〕

- 15 MDP : 1 0 - (メタ) アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホ
スフェート

〔水溶性溶剤 (c) 〕

HEMA : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

〔多官能性重合性単量体 (f) 〕

- 20 DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
DPPA : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート
PTA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

〔揮発性溶剤 (g) 〕

MMA : メチルメタクリレート

- 25 〔光重合開始剤 (h) 〕

TMDPO : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン
オキサイド

CQ：カンファーキノン

〔重合促進剤〕

DMABE：4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

〔燐酸エステル系接着性モノマー〕

5 PMEAP：フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドホスフェート

DPMEP：ジフェニル（メタクリロキシエチル）フォスフェート
（実施例1）

10 MDP（20重量%）、蒸留水（25重量%）およびHEMA（55重量%）からなるプライマー組成物を調製した。また、DPHA（93重量%）、MMA（5重量%）およびTMDPO（2重量%）からなる表面滑沢性組成物を調製した。上記のプライマー組成物と表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キットについて、下記（1）の方法により、表面滑沢性組成物の粘度を求めた。また、下記（2）～（4）の方法により、操作性、臭気および表面硬化性を調べた。それらの結果を表1に示す。なお、以下の実施例および比較例で求めた粘度、操作性、臭気および表面硬化性も、下記（1）～（4）の方法により求めたものである。

（1）粘度

20 表面滑沢性組成物を0.6cc採取し、その30°Cにおける粘度をE型粘度計（東機産業製）を用いて測定した。

（2）操作性

25 漂白後の人の中切歯に対し、実施例1で調製したプライマー組成物を塗布し、そのまま30秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなるまで揮発成分を蒸散させた。次いで、中切歯の唇面平坦部を上向きに地面と平行になるように固定した後、実施例1で調製した表面滑沢性組成物を小筆で唇面の切縁から歯頸線まで

塗布し、隣接する歯と歯の隙間や歯根面への液垂れ、切縁付近での液溜まりを目視により評価した。液垂れおよび液溜まりが全く認められなかったものを○、僅かに認められたものを△、明らかに認められたものを×と評価した。

5 (3) 臭気

上記(2)で表面滑沢性組成物を塗布した塗布面に対し、歯科用光照射器(群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテルII」)を用いて60秒間光照射を行い、表面滑沢性組成物を硬化させた。この硬化の際、塗布面の上方3cmの位置にパネラーの外鼻口を固定し、表面滑沢性組成物の臭気
10 の臭気を評価した。7名のパネラーを用い、臭気を感じなかったパネラーを3点、臭気を感じたが不快ではなかったパネラーを2点、臭気を不快に感じたパネラーを1点として評価し、7名のパネラーの平均値が2点以上のものを○、2点未満のものを×と評価した。

(4) 表面硬化性

15 上記(3)で得た硬化後の表面層の表面をワイパー(株式会社クレシア製、商品コード「JKワイパー」)で強くこすり、表面硬化性を目視により評価した。表面にキズが認められず十分に表面硬化したものを○、表面にキズが生じ表面硬化が不十分だったものを×と評価した。

(実施例2～7)

20 DPHA、DPPA、PTA、MMA、エタノール、TMDPO、CQおよびDMABEを表1に示す重量比率で混合して6種類の表面滑沢性組成物を調製した。これらの各表面滑沢性組成物と実施例1で調製したプライマー組成物とからなるコーティング用キットについて、表面滑沢性組成物の粘度を求め、また操作性、臭気および表面硬化性を調べた。
25 。結果を表1に示す。

表 1

		各組成物中の配合比率 (重量%)						
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
5	プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP	20	20	20	20	20	20
		水 (b) : 蒸留水	25	25	25	25	25	25
		水溶性溶剤 (c) : HEMA	55	55	55	55	55	55
10	表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA DPPA PTA	93 — —	88 — —	88 — —	88 — —	— 88 88	83 — —
		揮発性溶剤 (g) : MMA エタノール	5 —	10 —	10 —	— 10	10 —	15 —
		光重合開始剤 (h) : TMDPO CQ 重合促進剤 : DMABE	2 — —	2 — —	— 2 —	2 — —	2 — —	2 — —
15	表面滑沢性組成物の粘度 (cP)		310	205	204	198	201	185
	操作性		○	○	○	○	○	○
	臭気		○	○	○	○	○	○
	表面硬化性		○	○	○	○	○	○
20								

表 1 より、実施例 1～7 の第 1 キットは、不快な臭気が少なく、しかも操作性に優れていることが分かる。また、実施例 1～7 の第 1 キットは、表面滑沢性組成物に燐酸エステル系接着性モノマーを含有しないために、表面硬化性にも優れる。

(実施例 8)

MDP (10 重量%)、蒸留水 (30 重量%) および HEMA (60 重量%) からなるプライマー組成物を調製した。このプライマー組成物と実施例 1 で調製した表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キットを用いて、下記 (1) に示す方法により、表面層を形成して、その表面硬化性を評価した。また、下記 (2) に示す方法により、表面層の漂白後の歯に対する接着強度を求めた。なお、以下の実施例 9 ~ 12 および比較例 1 ~ 4 で求めた接着強度も、下記の方法により求めたものである。結果を表 2 に示す。

10 (1) 表面層の形成

漂白後の人の中切歯の中央部分に、直径 3 mm の穴を空けた厚さ 150 μ m のテープを貼り、実施例 8 で調製したプライマー組成物をテープのその穴の中に塗布した。30 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなるまで揮発成分を蒸散させて、15 プライマー層を形成した。次いで、そのプライマー層の表面に実施例 1 で調製した表面滑沢性組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に、歯科用光照射器 (群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテル II」) を用いて 60 秒間光照射して重合硬化させて、表面層を形成した。

(2) 接着強度

20 上記の表面層に、市販の歯科用レジンセメント (クラレ製、商品コード「パナビア 21」) を用いてステンレス製の円柱の棒 (直径 5 mm、長さ 1.5 cm) を棒の端面 (円面) を接着面にして接着した。30 分後に試験片を 37°C の水中に浸漬し、1 日後に接着強度を測定した。接着強度の測定は、ステンレス製の円柱棒が引張り方向の軸に対して ±5° 以下の範囲になるように、数枚の厚さ 0.5 mm の金属製の板を歯25 にあてて固定し、ステンレス製の棒を下方向に引張って実施した。なお、接着強度は、引張試験装置 (島津製作所社製、商品名「オートグラフ

」) のクロス・ヘッドスピードを 2 mm/分に設定して測定した。接着強度は、試験片 8 個の測定値の平均値として求めた。

(実施例 9 ~ 12)

MDP、蒸留水、HEMA、エタノール、CQおよびDMABEを表
5 2に示す重量比率で混合して4種類のプライマー組成物を調製した。これらの各プライマー組成物と、実施例1で調製した表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キットについて、表面層の表面硬化性を評価した。また、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表2に示す。

(比較例1)

10 漂白後の人の中切歯の中央部分に、直径 3 mmの穴を空けた厚さ 150 μ mのテープを貼り、実施例1で調製した表面滑沢性組成物をテープのその穴の中に塗布した。テープの穴の中を表面滑沢性組成物で満たした状態で、この塗布面に対して、歯科用光照射器（群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテルII」）を用いて60秒間光照射を行い、漂白後の
15 歯の表面にコーティング層を形成し、表面硬化性を評価するとともに、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表2に示す。

(比較例2 ~ 4)

DPHA、MMA、CQ、DMABEおよびリン酸エステル系接着性モノマー（フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドホスフェートまたはジフェニル（メタクリロキシエチル）フォスフェート）を表
20 2に示す重量比率で混合して4種類の表面滑沢性組成物を調製した。これらの各表面滑沢性組成物を漂白後の人の中切歯の唇面に直接適用してコーティング層を形成し、表面硬化性を評価するとともに、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表2に示す。

25

表 2

5		各組成物中の配合比率（重量％）								
		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
10	プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP	10	30	50	20	20	—	—	—
		水 (b) : 蒸留水	30	20	15	25	25	—	—	—
		水溶性溶剤 (c) : HEMA エタノール	60 —	50 —	35 —	— 55	53 —	— —	— —	— —
		光重合開始剤 : CQ 重合促進剤 : DMA BE	— —	— —	— —	— —	1 1	— —	— —	— —
15	表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA	88	88	88	88	88	88	56	54
		揮発性溶剤 (g) : MMA	10	10	10	10	10	10	40	40
		光重合開始剤 (h) : TMDPO CQ 重合促進剤 : DMA BE	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —	— 2 2	— 2 2	— 2 2
		燐酸エステル系接着性 モノマー : PMEAP DPMEP	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— 2 —	— — 2
20	表面硬化性		○	○	○	○	○	○	○	×
	接着強度 (MPa)		15.3	14.8	15.6	15.2	15.9	1.5	1.3	3.7

表 2 より、実施例 8 ～ 12 の第 1 キットを用いて漂白後の歯の表面にプライマー層と表面層とを順次形成した場合、極めて高い接着強度が得られることが分かる。また、実施例 8 ～ 12 の第 1 キットは、表面滑沢性組成物中にリン酸エステル系接着性モノマーを含有しないために、表面硬化性にも優れる。これに対して、プライマー層を形成せずに表面滑沢性組成物を漂白後の歯に直接適用した場合は（比較例 1、2）、表面硬化性は優れるものの、接着強度が極めて低い。また、リン酸エステル系接着性モノマーを含有する組成物を、プライマー層を形成せずに漂白後の歯に直接適用した場合は、漂白後の歯に対する接着性は若干改善されるものの、表面硬化性が良くない（比較例 3、4）。

上記の実施例では、第 1 キットを用いて漂白後の歯をコーティングする場合を例に挙げて説明したが、第 1 キットは無漂白の歯のコーティングにも好適に用いることができる。

次に、第 2 キットの実施例を記す。以下に示す略記号は次の通りである。

MDP : 10- (メタ) アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

UDMA : [2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート

U-4TH : N, N' - (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン) ビス [2- (アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テトラメタクリレート

Bis-GMA : ビスフェノール A ジグリシジルメタクリレート

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート

DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

DPPA : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

MMA：メチルメタクリレート

CQ：カンファーキノン

DMABE：4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

TMDPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン
オキサイド

(実施例 13)

MDP (20重量%)、蒸留水 (40重量%) およびHEMA (40重量%) からなるプライマー組成物、UDMA (50重量%)、U-4TH (20重量%)、3G (29重量%)、CQ (0.5重量%)、DMABE (0.5重量%) からなるコーティング組成物、DPHA (73重量%)、MMA (25重量%) およびTMDPO (2重量%) からなる表面滑沢性組成物をそれぞれ調製した。このプライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物からなるコーティング用キット (第2キット) について、下記の接着力試験方法A1により歯に対する接着力を測定した。また、下記の耐チップング性試験方法B1により耐チップング性を評価した。結果を表3に示す。

〔接着力試験方法A1〕

(1) 抜去された人の中切歯の唇面のエナメル質表面をブラシ (日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」) を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径3mmの穴を空けた、厚さ150μmのテープを貼り、実施例13で調製したプライマー組成物をテープの穴の中に塗布した。そのまま30秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させて、プライマー層を形成した。このプライマー層の表面に実施例13で調製したコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、歯科用光照射器 (群馬ウシオ電気社製、商品名「ライテルII」) を用いて30秒間光照射を行って硬化させ、中間層を形成した。さらに

、この中間層の表面に、実施例 1 3 で調製した表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器を用いて 6 0 秒間光照射を行って硬化させ、表面層を形成した。

5 (2) 表面層の表面に、市販の歯科用レジンセメント（クラレ製、商品コード「パナビア 2 1」）を用いてステンレス製の円柱の棒（直径 5 m m、長さ 1 . 5 c m）を棒の端面（円面）を接着面にして接着した。3 0 分後に試験片を 3 7 ° C の水中に浸漬し、1 日後に接着強度を測定した。接着強度の測定は、ステンレス製の円柱棒が引張り方向の軸に対して ± 5 ° 以下の範囲になるように、数枚の厚さ 0 . 5 m m の金属製の板
10 を歯にあてて固定し、ステンレス製の棒を下方向に引張って実施した。なお、接着強度は、引張試験装置（島津製作所社製、商品名「オートグラフ」）のクロス・ヘッドスピードを 2 m m / 分に設定して測定した。接着強度は、試験片 8 個の測定値の平均値として求めた。

〔耐チッピング性試験方法 B 1〕

15 (1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ 2 m m の板状に加工した。この加工した歯の唇面のエナメル質表面をブラシ（日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」）を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径 5 m m の穴を空けた厚さ 1 5 0 μ m のテープを貼り付け、実施例 1 3 で調製したプライマー組成物を塗布した。3 0 秒間静置した後、歯科用エアーシ
20 リンジにてプライマー組成物の流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させて、プライマー層を形成した。このプライマー層の表面に実施例 1 3 で調製したコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、歯科用光照射器（群馬ウシオ電気社製、商品名「ライテル II」）を用いて 3 0 秒間光照射を行って硬化させ、中間層を形成した。さらに、この中間層の表面に、実施例 1 3 で調製した表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器を用いて 6 0 秒間光
25

照射を行った後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径 5 mm の表面層が形成された板状の歯を得た。この表面層が形成された板状の歯を縦 3 cm、横 2 cm、厚さ 2 mm の金型の中央部分に、円板状の表面層を上にして設置し、周囲に歯科用コンポジットレジンを充填して歯を固定し、かかる状態で歯科用コンポジットレジンを重ね硬化させて試験片とした。この試験片を、水を満たした水槽の底面に固定し、表面層の表面に歯ブラシ（ライオン社製、商品名「ビトイーン」；硬度：ふつう）の毛を垂直に接触させ、250 g の荷重をかけた状態で歯ブラシを振幅 10 cm で往復滑走させた。

(2) 10000 往復、20000 往復、40000 往復の後に、試験片を取り出し、円板状の表面層の周縁部を光学顕微鏡（拡大倍率：10 倍）にて観察し、長径が 0.1 mm 以上のチップングの有無を調べ、下記の評価基準により耐チップング性を評価した。

(評価基準)

チップングが認められなかったもの……○

チップングが認められたもの……×

(実施例 14～17)

表 3 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製し、4 種の歯科用コーティング用キット（第 2 キット）を作製した。これらの歯科用コーティング用キットについて、上記の接着力試験方法 A 1 により接着強度を求め、また上記の耐チップング性試験方法 B 1 により耐チップング性を評価した。結果を表 3 に示す。

(比較例 5、6)

実施例 13 で調製した表面滑沢性組成物（比較例 5）および比較例 1 で調製した表面滑沢性組成物（比較例 6）について、下記の接着力試験方法 A 2 により接着強度を求め、また下記の耐チップング性試験方法 B

2により耐チップング性を評価した。結果を表3に示す。尤も、10000往復の後に、試験片を取り出して、耐チップング性を評価しようとしたが、比較例5および比較例6のいずれのコーティング層も耐チップング性試験の10000往復の前に、歯から脱落してしまったので、耐
5 チップング性については評価することができなかった。

〔接着力試験方法A2〕

(1) 抜去された人の中切歯の唇面のエナメル質表面をブラシ（日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」）を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径3mmの穴を空けた、厚さ150μmのテープを貼り、実施例13または比較例1で調製した表面滑沢性組成物を
10 テープの穴の中に塗布した。この塗布面に対して、歯科用光照射器（群馬ウシオ電気社製、商品名「ライテルII」）を用いて60秒間光照射を行って硬化させ、コーティング層を形成した。

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の歯に対する接着強度を、
15 上記の接着力試験方法A1(2)により測定した。

〔耐チップング性試験方法B2〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ2mmの板状に加工した。この加工した歯の唇面のエナメル質表面をブラシ（日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」）を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径5mmの穴を空けた厚さ150μmのテープを貼り付け、実施例13または比較例1で調製した表面滑沢性組成物を塗布した。この塗布面に対して、
20 上記の歯科用光照射器を用いて60秒間光照射を行って硬化させた後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径5mmのコーティング層が形成された板状の歯を得た。
25

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の耐チップング性を上記の耐チップング性試験方法B1(2)により評価した。

表 3

		各組成物中の配合比率（重量％）						
		実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 5	比較例 6
5 10	プライマー組成物							
	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP	20	20	20	20	20	—	—
	水 (b) : 蒸留水	40	40	40	40	40	—	—
	水溶性溶剤 (c) : HEMA エタノール	40 —	— 40	40 —	40 —	40 —	— —	— —
15	コーティング組成物							
	重合性単量体 (d) : UDMA U-4TH Bis-GMA 3G HEMA	50 20 — 29 —	50 20 — 29 —	— — 60 39 —	50 20 — — 29	— — 60 — 39	— — — — —	— — — — —
	光重合開始剤 (e) : CQ 重合促進剤 : DMABE	0.5 0.5	0.5 0.5	0.5 0.5	0.5 0.5	0.5 0.5	— —	— —
20	表面滑沢性組成物							
	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA	73	73	73	73	73	73	88
	揮発性溶剤 (g) : MMA	25	25	25	25	25	25	10
	光重合開始剤 (h) : TMDPO	2	2	2	2	2	2	2
	接着強度 (MPa)	15.4	14.6	14.7	15.7	15.5	0.3	1.5
25	耐チップング性	10000往復	10000往復	10000往復	10000往復	10000往復	—	—
		20000往復	20000往復	20000往復	20000往復	20000往復	—	—
		40000往復	40000往復	40000往復	40000往復	40000往復	—	—

(実施例 18 ～ 22)

表 4 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製し、5 種の歯科用コーティング用キット（第 2
5 キット）を作製した。これらの歯科用コーティング用キットについて、
上記の接着力試験方法 A 1 により接着強度を求め、また上記の耐チップ
ング性試験方法 B 1 により耐チップング性を評価した。結果を表 4 に示
す。

10

15

20

25

表 4

5

10

15

20

25

		各組成物中の配合比率 (重量%)				
		実施 例 1 8	実施 例 1 9	実施 例 2 0	実施 例 2 1	実施 例 2 2
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP	20	20	20	20	20
	水 (b) : 蒸留水	40	40	40	40	40
	水溶性溶剤 (c) : HEMA	40	40	40	40	40
コーティング組成物	重合性単量体 (d) : UDMA U-4TH 3G	50 20 29	50 20 29	50 20 29	50 20 29	50 20 29
	光重合開始剤 (e) : CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤 : DMA BE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA DPPA	83 —	— 73	73 —	85 —	70 —
	揮発性溶剤 (g) : MMA エタノール	15	25	— 25	10	25
	光重合開始剤 (h) : TMDPO CQ 重合促進剤 : DMA BE	2 — —	2 — —	2 — —	— 2.5 2.5	— 2.5 2.5
接着強度 (MPa)		15.6	14.9	15.3	15.8	14.6
耐チップ ング性	10000往復	○	○	○	○	○
	20000往復	○	○	○	○	○
	40000往復	○	○	○	○	○

(実施例 23～37)

表 5 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製し、7種の歯科用コーティング用キット（実施例 23～29；第2キット）を作製した。また、表 6 に示す組成のプライマー組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製し、8種の歯科用コーティング用キット（実施例 30～37；第1キット）を作製した。なお、実施例 32 のキットは実施例 7 のキットと、実施例 33 のキットは実施例 2 のキットと、実施例 34 のキットは実施例 1 のキットと、実施例 35 のキットは実施例 8 のキットと、実施例 36 のキットは実施例 9 のキットと、実施例 37 のキットは実施例 10 のキットと、それぞれ互いに同じキットである。これらの歯科用コーティング用キットについて、上記の接着力試験方法 A 1 により接着強度を求め、また上記の耐チップング性試験方法 B 1 により耐チップング性を評価した。さらに、下記の明度変化の測定方法により、コーティングによる歯の明度の変化を測定した。結果を表 5 および表 6 に示す。

〔明度変化の測定方法〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ 2 mm の板状に加工した。この加工した歯の唇面のエナメル質表面をブラシ（日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」）を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径 7 mm の穴を空けた厚さ 150 μ m のテープを貼り付け、穴部分の明度指数を測定した (L^*_o)。明度指数 (L^*) の測定は、色差計（日本電色社製、 $\Sigma 90$ 型、光源は D65 光源、視野角 2 度、測色範囲 5 mm ϕ ）を用い、背後に標準白板を置いて測定した。ここに示す L^* は、JIS-Z 8729 に定めた $L^*a^*b^*$ 表色系における明度指数を表す。

(2) 次いで、テープの穴の中に実施例 23～37 で調製したプライマー組成物を塗布した。30 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにて

流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させて、プライマー層を形成した。

（３）次いで、プライマー層の表面に実施例２３～２９で調製したコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器を用いて３０秒間光照射を行って重合硬化させ、中間層を形成した。コーティング組成物を有しない実施例３０～３７のキットについては、この工程（３）を行わずに、次の工程（４）に進んだ。

（４）中間層の表面（実施例３０～３７の場合は、プライマー層の表面）に、実施例２３～３７で調製した表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器を用いて６０秒間光照射を行った後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径７ｍｍのコーティング層が形成された板状の歯を得た。

（５）次いで、得られた板状の歯のコーティング部分の明度指数を上記（１）と同様にして測定した（ L^*_1 ）。次式により、コーティングによる明度の変化（ ΔL^* ）を算出した。

$$\text{明度の変化}(\Delta L^*) = L^*_1 - L^*_0$$

表 5

5

10

15

20

25

		各組成物中の配合比率（重量％）						
		実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体（a）： MDP	20	20	20	20	20	20	20
	水（b）： 蒸留水	40	40	40	40	40	40	40
	水溶性溶剤（c）： HEMA	40	40	40	40	40	40	40
コーティング組成物	重合性単量体（d）： UDMA U-4TH 3G HEMA	50 20 21.3	50 20 20.9	50 20 20.5	50 20 18.5	80.9 — 10	65.9 — 25	50.9 — 40
	光重合開始剤（e）： CQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤： DMA BE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	無機フィラー（i）： 日局酸化チタン粉末（＊1）	0.2	0.6	1.0	3.0	0.6	0.6	0.6
	コロイドシリカ（j）： アエロジル130（＊2）	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体（f）： DPHA	73	73	73	73	83	83	83
	揮発性溶剤（g）： MMA	25	25	25	25	15	15	15
	光重合開始剤（h）： TMDPO	2	2	2	2	2	2	2
接着強度（MPa）		16.0	15.1	15.7	14.9	18.5	17.8	18.2
耐チップング性	10000往復	○	○	○	○	○	○	○
	20000往復	○	○	○	○	○	○	○
	40000往復	○	○	○	○	○	○	○
明度の変化（ΔL＊）		8.1	17.1	19.5	22.5	17.4	17.3	17.0
＊1：γ-メタクリオキシプロピルトリメトキシランでシラン処理した日局酸化チタン粉末								
＊2：日本アエロジル社製（商品名）								

表 6

		各組成物中の配合比率 (重量%)							
		実施 例 3 0	実施 例 3 1	実施 例 3 2	実施 例 3 3	実施 例 3 4	実施 例 3 5	実施 例 3 6	実施 例 3 7
5 10	プライマー組成物								
	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP	20	20	20	20	20	10	30	50
	水 (b) : 蒸留水	40	25	25	25	25	30	20	15
	水溶性溶剤 (c) : HEMA	40	55	55	55	55	60	50	35
15	表面滑沢性組成物								
	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA	73	73	83	88	93	88	88	88
	揮発性溶剤 (g) : MMA	25	25	15	10	5	10	10	10
	光重合開始剤 (h) : TMDPO	2	2	2	2	2	2	2	2
	接着強度 (MPa)	11.2	12.5	13.7	14.2	13.9	15.3	14.8	15.6
20 25	耐チップング性	1 0 0 0 0 往復	2 0 0 0 0 往復	4 0 0 0 0 往復	○ ○ ×	○ ○ ×	○ ○ ×	○ ○ ×	○ ○ ×
		○	○	○	○	○	○	○	○
		×	×	×	×	×	×	×	×

表 3 ～ 5 に示すように、プライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物からなる第 2 キットを用いて歯に 3 層構造のコーティング層を形成した場合、得られるコーティング層は歯に対して優れた接着強度を示し、しかも耐チップング性に優れていた（実施例 1 3 ～ 2 9）。これに対して、表 3 に示すように、プライマー組成物およびコーティング組成物を適用せずに、表面滑沢性組成物を歯の表面に直接塗布して単層のコーティング層を形成した場合、得られるコーティング層の歯に対する接着性が低かった（比較例 5、6）。また、表 6 に示すように、コーティング組成物を適用せずに、歯の表面にプライマー組成物および表面滑沢性組成物をこの順で塗布して 2 層構造のコーティング層を形成した場合、接着強度は優れていたが、耐チップング性が劣っていた。

（実施例 3 0 ～ 3 7）。

また、表 5 に示すように、屈折率が 1. 9 以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物を有する第 2 キットを用いて歯に 3 層構造のコーティング層を形成した場合、コーティングにより歯の明度が向上し、審美性が改善された（実施例 2 3 ～ 2 9）。

産業上の利用可能性

本発明に係る歯科用コーティング用キットは、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止するためのキットとして特に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体 (f)、揮
5 発性溶剤 (g) および光重合開始剤 (h) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する歯科用コーティング用キット。
2. 前記プライマー組成物が、酸性基含有重合性単量体 (a) を 1～90 重量%、水 (b) を 0.1 重量%～90 重量%、水溶性溶剤 (c) を 1 重量%～98 重量%含有し、前記表面滑沢性組成物が、多官能性重合
10 性単量体 (f) を 40 重量%～98 重量%、揮発性溶剤 (g) を 1 重量%～59 重量%、光重合開始剤 (h) を当該表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して 0.01 重量%～10 重量%含有する請求項 1 記載の歯科用コーティング用キット。
3. 前記光重合開始剤 (h) が、アシルホスフィンオキサイドである請求
15 項 1 または 2 記載の歯科用コーティング用キット。
4. 前記アシルホスフィンオキサイドが、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドである請求項 3 記載の歯科用コーティング用キット。
5. 前記表面滑沢性組成物の 30°C における粘度が、30 cP～3000 cP である請求項 1～4 のいずれかに記載の歯科用コーティング用
20 キット。
6. 漂白後の歯のコーティング用キットである請求項 1～5 のいずれかに記載の歯科用コーティング用キット。
7. 歯の表面に、酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b)、水溶性溶
25 剤 (c) および要すれば重合開始剤を含有してなるプライマー組成物を塗布し、乾燥または重合硬化させて、プライマー層を形成し、当該プライマー層の表面に、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) お

よび光重合開始剤（h）を含有してなる表面滑沢性組成物を塗布し、光照射により重合硬化させて、表面層を形成する歯科用コーティング方法

。

- 5 8. 酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなるプライマー組成物と、重合性単量体（d）および光重合開始剤（e）を含有してなるコーティング組成物と、多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および光重合開始剤（h）を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する歯科用コーティング用キット。

- 10 9. 前記プライマー組成物が、酸性基含有重合性単量体（a）を1重量%～90重量%、水（b）を0.1重量%～90重量%、水溶性溶剤（c）を1重量%～98重量%含有し、前記コーティング組成物が、重合性単量体（d）を40重量%～99.99重量%、光重合開始剤（e）を前記重合性単量体（d）に対して0.01重量%～10重量%含有し、前記表面滑沢性組成物が、多官能性重合性単量体（f）を40重量%
15 ～98重量%、揮発性溶剤（g）を1重量%～59重量%、光重合開始剤（h）を当該表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して0.01重量%～10重量%含有する請求項8記載の歯科用コーティング用キット。

- 20 10. 前記コーティング組成物が、屈折率が1.9以上の無機フィラーおよびコロイドシリカをさらに含有する請求項8または9記載の歯科用コーティング用キット。

11. 前記コーティング組成物の30°Cにおける粘度が300cP～50,000cPである請求項8～10のいずれかに記載の歯科用コーティング用キット。

- 25 12. 前記重合性単量体（d）が、疎水性重合性単量体および親水性重合性単量体を含有し、前記コーティング組成物が、当該親水性重合性単量体を5重量%～50重量%含有する請求項8～11のいずれかに記載

の歯科用コーティング用キット。

1 3. 前記親水性重合性単量体が 2-ヒドロキシエチルメタクリレートである請求項 1 2 記載の歯科用コーティング用キット。

5 1 4. 漂白後の歯のコーティング用キットである請求項 8 ~ 1 3 のいずれかに記載の歯科用コーティング用キット。

1 5. 歯の表面に、酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b)、水溶性溶剤 (c) および要すれば重合開始剤を含有してなるプライマー組成物を塗布し、乾燥または重合硬化させて、プライマー層を形成し、当該プライマー層の表面に、重合性単量体 (d) および光重合開始剤 (e) を
10 含有してなるコーティング組成物を塗布し、照射により重合硬化させて、中間層を形成し、当該中間層の表面に、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) および光重合開始剤 (h) を含有してなる表面滑沢性組成物を塗布し、照射により重合硬化させて、表面層を形成する
歯科用コーティング方法。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12798A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ A61K6/083

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-016911 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0013], [0034] to [0037] Claims; Par. Nos. [0013], [0034] to [0037] (Family: none)	1-7 8-15
X A	GB 2332911 A (Kabushiki Kaisha GC), 07 July, 1999 (07.07.99), Claims; page 8, 2nd line from the bottom to page 9, 1st line from the bottom Claims; page 8, 2nd line from the bottom to page 9, 1st line from the bottom & JP 11-180814 A Claims; Par. No. [0018] & DE 19859989 A & US 6174935 B	1-2, 5-7 3-4, 8-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2003 (04.11.03)Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-180816 A (Kuraray Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2001-271009 A (KRI International, Inc.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims (Family: none)	1-15
P, A	JP 2003-040722 A (Kuraray Co., Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K6/083

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ A61K6/083

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-016911 A (株式会社クラレ) 2000.01.18 特許請求の範囲、段落0013、段落0034-段落0037 特許請求の範囲、段落0013、段落0034-段落0037 (ファミリーなし)	1-7 8-15
	GB 2332911 A (Kabushiki Kaisha GC) 1999.07.07 特許請求の範囲、第8頁下から第2行~第9頁下~第1行 特許請求の範囲、第8頁下から第2行~第9頁下~第1行	1-2, 5-7 3-4, 8-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 04.11.03

国際調査報告の発送日 18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
原田 隆興

4C 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3450

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& JP 11-180814 A、特許請求の範囲、 段落0018 & DE 19859989 A & US 6174935 B	
	JP 11-180816 A (株式会社クラレ) 1999. 07. 06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
	JP 2001-271009 A (株式会社関西新技術研究所) 2001. 10. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
PA	JP 2003-040722 A (株式会社クラレ) 2003. 02. 13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15